云 南 植 物 研 究 1995; 17 (4): 473—478
Acta Botanica Yunnanica

滇重楼地上部分的配糖体

陈昌祥 张玉童* 周 俊
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204)

摘要 从滇重楼 *Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanensis* (Fr.)H-M. 地上部分，分离出 4 个微量的配糖体，经光谱分析和化学降解证明其化学结构分别为 25S-异纽替皂甙元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)[α-L-鼠李吡喃糖基(1→4)]-β-D-葡萄吡喃甙(A)，26-β-D-葡萄吡喃糖基-纽替皂甙元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)[α-L-鼠李吡喃糖基(1→4)]-β-D-葡萄吡喃糖甙(B)，山奈酚-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄吡喃甙(C)，7-O-α-L-鼠李吡喃糖基-山奈酚-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄糖甙(D).

关键词 滇重楼，百合科，甾体皂甙，山奈酚甙

THE GLYCOSIDES OF AERIAL PARTS OF PARIS POLYPHYLLA VAR. YUNNANENSIS

CHEN Chang-Xiang, ZHANG Yu-Tong, ZHOU Jun
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

Abstract Isolation and structural elucidation of four glycosides (A-D) from the aerial parts of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* (Fr.)H-M. On the basis of spectroscopic and chemical evidences, the structures of four glycosides were established as 25S-isonuatigenin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1→ 2)[α-L-rhamnopyranosyl (1→ 4)]-β-D-glucopyranoside (A), 26-O-β-D-glucopyranosyl-nuatigenin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1→ 2)[α-L-rhamnopyranosyl(1→ 4)]-β-D-glucopyranoside (B), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranosyl (1→ 6)-β-D-glucopyranoside (C), 7-O-α-L-rhamnopyranosyl-kaempferol-3-O-β-D-glucopyranosyl(1→ 6)-β-D-glucopyranoside (D).

Key words *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*, Liliaceae, Steroidal saponins, Kaempferol glycosides

我们已报道从滇重楼 *Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanensis* (Fr.)H-M.地上部分分离鉴定了 13 个甾体皂甙[1-4]。本文报道 4 个配糖体化合物，甾体皂甙 A，B 和黄酮甙 C，D 的化学结构。

甙 A（XIV）：甲醇中无色针晶。mp 200—204℃(分解)。FAB-MS 给出分子量 $M^+=884$，分子式 $C_{45}H_{72}O_{17}$. EI-MS m/z 155，说明 F 环存在一个羟基。A 的 ^{13}C NMR 提示，其甙元部分的化学位移

* 云南白药厂科研所

1995-04-05 收稿，1995-06-29 修回

值除F环以外同薯芋皂甙元(diosgenin)的化学位移值基本一致，F环存在一个羟基δ66.0ppm属季碳上的羟基。该羟基只可能连在C_{25}位上。据此推测甙元应为异纽替皂甙元（isonuatigenin)。^{13}C NMR数据见表1。甙A糖部分的^{13}C NMR提示存在3个端基碳δ100.34，102.00，102.96 ppm，且δ61.39，18.47，18.62 ppm进一步指示由一分子葡萄糖和两分子鼠李糖组成。

甙A(XⅣ)经酸水解分离得甙元A_1。A_1的^{1}H NMR指示δ3.69(1H，dd，J=11.24，2.22 $C_{26}\beta$-H)，δ3.93(1H，d，J=11.24，$C_{26}\alpha$-H)说明甙元系25S-isonuatigenin，且对照文献[5]的物理数据和光谱数据又基本一致，故甙元应为25S-isonuatigenin.

水解母液经TLC检查出葡萄糖和鼠李糖，其比例为1:2。对比文献[2]中甙A，糖部分的^{13}C NMR化学位移值基本一致。FAB-MS的碎片质量亦得以证实。该甙的化学结构为25S-isonuatigenin-3-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)[α-L-鼠李吡喃糖基(1→4)]-β-D-葡萄吡喃甙。

甙B(XⅤ)：甲醇中无色针状结晶．mp 201—207℃(分解)。FAB-MS给出分子量M^+=1046分子式为$C_{51}H_{82}O_{22}$。MS m／e确定F环有一个羟基(m／e155)。^{13}C NMR指示甙B甙元部分的化学位移值与甙A甙元部分的化学位移值除F环外，其它碳的化学位移值基本相同。B的甙元存在C_{27}甲基外，还存在1个伯羟基(δ70.38 ppm)和1个季碳(δ83.90 ppm)，由此推测F环为五员呋喃环，羟基连在C_{26}位上。糖部分的^{13}C NMR进一步指示有4个端基碳δ105.11，102.77，101.87和100.22 ppm。存在四分子糖。并且有三分子糖组成的糖链与甙A的^{13}C NMR化学位移值相同。

$R_1=R_2=H$　kaempferol

	R_1	R_2
VIII	Glc(6-1)Glc	H
IX	Glc(6-1)Glc	Rha

R_1=H　isonuatigenin

XIV　R_1=glc(2→rha)(4→rha)

$R_1=R_2$=H　nuatigenin

XV　R_1=glc(2→rha)(4→rha)　R_2=glc

甙B(XⅤ)经酸水解，分离得甙元B_1和A_1。B_1的^{13}C NMR，^{1}H NMR和其它数据与纽替皂甙元(Nuatigenin)[5]吻合。B_1的结构为纽替皂甙元。水解母液经TLC检查出葡萄糖和鼠李糖，其比例1:1。

甙B经β-葡萄糖酶水解得甙A。母液检查出葡萄糖。说明有一分子葡萄糖连在甙元B_1的C_{26}位羟甲

基上。以上数据证明甙 B 的化学结构为 26-β-D-葡萄吡喃糖基-纽替皂甙元-3-O-β-D-α-L-鼠李吡喃糖基（1→2）[α-L-鼠李吡喃糖基（1→4）]-β-D-葡萄吡喃糖甙。

甙 C(VⅢ): 甲醇中黄色针状。FAB-MS=610，分子式 $C_{27}H_{30}O_{16}$. $FeCl_3$ 和 Mg-HCl 试验为正反应。该甙经酸水解后分离得甙元 C_1。C_1 为黄色针晶，^{1}H NMR: δ6.19，6.43 各 1-H，d，J=2.0Hz 为 C_6-H 和 C_8-H；6.92，8.03 各 2-H，d，J=8.8Hz 分别为 C'_3-H，C'_5-H 和 C'_2-H，C'_6-H。EI-MS m／z 153$(C_7H_5O_4)^+$，121$(C_7H_5O_2^+)$和 93$(C_6H_4O)^+$，说明该甙 A 环 C_5，C_7 位, B 环 C'_4 位均有羟基取代。C_1 的^{13}C NMR(见表 1)亦指示甙元为山奈酚。甙 C 水解液经 TLC 检查出葡萄糖。对比甙 C 和甙元 C_1 的 ^{13}C NMR: C_3 高场位移 2.33 ppm，而 C_2 低场位移 9.69 ppm，C_4，C_{10} 分别低场位移 1.51，1.0 ppm 证实，甙 C 的 C_3 位被糖甙化。而糖部分的^{13}C NMR 指示连有两分子葡萄糖，内侧葡萄糖的 C_6 位低场，位移达 6.0 ppm，必连有另一分子葡萄糖。FAB-MS m／z M^+-(glc-glc.)=285 也得以证实。以上数据说明甙 C 的化学结构为: 山奈酚-3-O-葡萄吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄吡喃甙。

表 1 甙元部分的^{13}C NMR 的化学位移(δ, ppm)

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts of aglycone δ(ppm)

碳序	A_1	A	B_1	B	C_1	C	D	碳序
1	37.86	37.55	37.72	37.36				
2	31.86	30.19	31.68	30.09	146.79	156.48	157.14	2
3	71.29	78.20	71.42	78.35	135.58	133.25	133.65	3
4	43.47	40.54	43.72	40.50	175.83	177.34	177.67	4
5	142.07	140.91	141.95	140.82	160.67	161.14	160.95	5
6	121.93	120.80	120.43	121.75	98.15	98.69	98.61	6
7	32.61	32.36	32.57	32.24	163.82	164.18	161.79	7
8	32.13	31.75	32.35	32.13	93.42	93.70	94.80	8
9	50.55	50.39	50.43	50.41	156.15	156.48	156.12	9
10	37.09	37.18	37.10	37.09	103.01	104.01	105.83	10
11	21.26	21.15	21.12	21.07	121.65	120.85	120.82	1′
12	40.04	39.91	38.98	38.93	129.43	130.86	131.14	2′
13	40.59	39.02	40.01	39.82	115.37	115.27	115.27	3′
14	56.87	56.73	56.40	56.46	159.13	159.86	160.16	4′
15	32.39	32.28	32.33	32.24	115.37	115.06	115.27	5′
16	81.41	81.39	80.92	80.98	129.43	130.86	131.14	6′
17	63.10	63.05	62.67	62.70				
18	16.41	16.36	16.12	16.13				
19	19.63	19.43	19.43	19.36				
20	42.08	42.05	38.54	38.60				
21	15.10	15.13	15.07	15.08				
22	109.58	109.60	120.93	120.90				
23	27.89	27.90	33.02	33.10				
24	33.82	33.84	33.80	33.77				
25	66.00	66.00	84.10	83.90				
26	69.85	69.84	70.31	70.38				
27	26.85	26.92	24.25	24.29				

甙 D(ⅠX): 甲醇中黄色针晶。FAB-MS M^+=756 分子式 $C_{33}H_{40}O_{22}$. 甙 D 经酸水解，TLC 对照甙元为 C_1。水解母液检查出葡萄糖和鼠李糖。其比例为 2:1。对比甙 D 和甙 C 的^{13}C NMR: 两个甙的甙元部分的化学位移值，除甙 D 的 C_7 向高场位移 2.39 ppm，C_8 和 C_{10} 分别向低场位移 1.10 ppm 和 1.82 ppm

外，基本一致，提示 C_7 也已甙化。糖部分的化学位移值甙 C 和 D 的 C_3 连糖一致。显然 C_7 位连有一分子鼠李糖。FAB-MS m／z M^+-(glc-glc)＝431，glc-glc＝325 的碎片质量支持两分子葡萄糖以直连存在，故 C_7 连一分子鼠李糖，以上数据证明甙 D 的化学结构为：7-O-α-L-鼠李吡喃基-山奈酚-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄吡喃糖甙。

表 2 糖部分的 ^{13}C NMR 的化学位移(δ,ppm)

Table 2 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moieties (δ,ppm)

碳序	aculeat iside A	A	B	碳序	C	D
3-glc.				3-glc		
1	100.2	100.34	100.22		101.07	101.06
2	79.0	78.91	79.06		74.08	74.20
3	76.6	76.69	76.64		76.48	76.54
4	77.8	77.90	77.98		69.78	69.89
5	78.1	77.96	78.21		76.25	76.36
6	61.4	61.40	61.39		68.03	68.06
—rha				—glc		
1	101.8	102.04	101.87		103.08	103.16
2	72.5	72.84	72.69		73.39	74.20
3	71.6	72.51	71.63		76.55	76.62
4	73.6	74.16	73.69		69.48	70.38
5	69.3	69.49	69.36		76.48	76.49
6	18.3	18.47	18.32		60.82	60.94
—rha				7—rha		
1	102.7	102.96	102.77			99.46
2	72.5	72.73	72.53			70.38
3	72.2	72.51	72.28			70.14
4	73.9	73.91	73.95			71.75
5	70.3	70.47	70.38			69.89
6	18.4	18.62	18.48			17.95
26-glc						
1	105.1		105.11			
2	75.1		75.18			
3	78.1		78.35			
4	72.2		72.28			
5	78.1		78.21			
6	62.4		62.42			

glc. glucopyranosyl　　A_1, B_1, A and B in C_5D_5N

rha. rhemnopyranosyl　　C_1, C and D in $(CD_3)_2SO$

实验部分

微量熔点仪测定熔点，温度未经校正。IR 使用 P-E-577 型测试。^{13}C NMR，^{1}H NMR 使用 Bruker-400，以 TMS 为内标，重氢吡淀为溶剂，测甙 A 和 B。二甲亚砜为溶剂测甙 C 和 D。化学位移值 δ, ppm. FAB-MS 使用 VG Autospec 3000 质谱仪测定。TLC 溶剂系统(1)$CHCl_3$-MeOH-H_2O(8:2:0.1 7:3:0.5, V／V) (2)石油醚-乙酸乙酯 (4:6, V／V) (3)$CHCl_3$-MeOH-Me_2CO-H_2O 3:3:3:1, V／V)

(4)MeOH-H_2O(8:2, V／V). 显色剂(1)7%H_2SO_4 50%EtOH 喷雾加热。(2)邻苯二甲酸苯胺。(3)$AlCl_3$

滇重楼地上部分采自云南省宣威、罗平。甲醇提取物经 D-101 树脂，75%EtOH 洗脱所得第二，第三馏分经硅胶柱层析，溶剂系统①洗脱得甙 A。172 mg 和 B 162 mg 90% EtOH 洗脱 D-101 树酯经硅胶柱层析，溶剂系统①洗脱得甙 C，47 mg 和 D152 mg。分离得甙 A(XⅣ)，B(XⅤ)，C(ⅤⅢ)，D(ⅠX)。

甙 A(XⅣ)甲醇中无色针状。mp. 200—204℃(分解)^{13}C NMR 见表 1,2. ^{1}H NMR 0.86(3H, S, C_{18}-H_3), 1.07(3H, S, C_{19}-H_3), 1.11(3H, d, J=6.2Hz, C_{21}-H_3), 1.20(3H, s, C_{27}-H_3), 1.67(3H, d, J=6Hz, rha-C_6-H_3), 1.80(3H, d, J=6Hz, rha-C_6-H_3), 3.74(1H, d, J=11.28Hz, $C_{26}\beta$-H), 3.96(1H, d, J=11.36Hz, $C_{26}\alpha$-H), 4.99(1H, d, J=7.7Hz, glc-C_1-H). FAB-MS: m／z M^+=884, $C_{45}H_{72}O_{17}$, 745(M-rha.)$^+$, 597(M-2rha.)$^+$, 413($C_{27}H_{41}O_4$).

甙 A 酸水解得甙元 A_1: 取甙 A 50 mg 用 2 mol／L 盐酸, 50% EtOH-H_2O 25 mL, 加热回流水解 4 h，常法处理。用硅胶柱层析使用溶剂(2)从 6:4-4:6 洗脱得甙元 A_1，甲醇中无色针晶，mp 257—259℃. ^{13}C NMR 见表 1,2. ^{1}H NMR 0.93(3H, s, C_{18}-H_3), 1.09(3H, s, C_{19}-H_3), 1.19(3H, d, J=7Hz, C_{21}-H_3), 1.22(3H, s, C_{27}-H_3), 3.69(1H, dd, J=11.24, 2.22Hz $C_{26}\beta$-H), 3.93(1H, d, J=11.24Hz, $C_{26}\alpha$-H), 4.60(1H, m, C_{16}-H). EI-MS: M^+=430($C_{27}H_{42}O_4$)$^+$, 155($C_9H_{15}O_2$)$^+$. 水解液 $AgNO_3$ 中和后 TLC 鉴定糖，与已知糖对照，用溶剂(3)显色剂(2)，葡萄糖和鼠李糖(1:2)。

甙 B(XⅤ)甲醇中无色针状. IRνcm^{-1}: 3300—3500, 1630, 1100—1000, 910, 870, 840, 810, mp 205—207℃. ^{13}C NMR 见表 1-2. ^{1}H NMR: 0.81(3H, s, C_{18}-H_3), 0.99(3H, s, C_{19}-H_3), 1.10(3H, d, J=6.6Hz, C_{21}-H_3), 1.39(3H, s, C_{27}-H_3), 1.60(3H, d, J=6Hz, rha-C_6-H_3), 1.74(3H, d, J=6Hz, rha-C_6-H_3), 4.53(1H, d, J=6.8Hz, glc-C_1-H), 4.88(1H, d, J=6.6Hz, glc-C_1-H). FAB-MS: M^+=1046.

甙 B 按甙 A 方法酸全水解经硅胶层析分得甙元 $A1_1$ 和 B_1. mp 211—214℃. ^{13}C NMR 见表 1. ^{1}H NMR 0.80(3H, s, C_{18}-H_3), 0.99(3H, J=7H, C_{21}-H_3), 1.03(3H, s, C_{19}-H_3), 3.51(2H, d, J=11.04Hz C_{26}-H), 4.46(1H, m, C_{16}-H), EI-MS: M^+=430, 412($C_{27}H_{40}O_3$)$^+$, 399($C_{26}H_{39}O_3$)$^+$, 300($C_{21}H_{32}O$)$^+$, 282($C_{21}H_{30}$)$^+$, 271($C_{19}H_{27}O$)$^+$, 253($C_{19}H_{25}$)$^+$, 155($C_9H_{15}O_2$)$^+$。TLC 对照另一甙元为 A_1 溶剂系统②水解液按甙 A 方法检查出葡萄糖和鼠李糖(1:1)。

甙 B 酶解: 取甙 B 10mg 溶于水中, 在 PH=4 时, 加入 β-glucosidase 4 mg, 40℃搅拌下反应 4 h, 过滤沉淀, 水洗。抽干沉淀物经甲醇重结的得甙 A、母液检查出葡萄糖。

甙 C(ⅤⅢ): 甲醇中黄色针状. mp 198—200℃ FAB-MS: M-1=609. FAB-MS: M+1=611. M^+=610($C_{27}H_{30}O_{16}^+$), M^+-(glc.)=447($C_{21}H_{19}O_{11}$)$^+$, M^+-(glc.-glc)=285($C_{15}H_{19}O_6$)$^+$。^{13}C NMR(表 1,2)。^{1}H NMR: δ4.08(1H, d, J=7.7Hz, glc_1-H), 5.49(1H, d, J=7.2Hz, glc_1-H), 6.18(1H, d, J=2.0Hz, C_6-H), 6.41(1H, d, J=2.0Hz, C_8-H), 6.88(2H, d, J=8.9Hz, C'_3-H, C'_5-H), 8.02(2H, d, J=8.9Hz, C'_2-H, C'_6-H)。

甙 D(ⅠX): 甲醇中黄色针状。mp 204—207℃ FAB-MS M-1=755. FAB-MS M+1=757, M^+=756($C_{33}H_{40}O_{20}$)$^+$, M^+-(rha)=609($C_{27}H_{29}O_{16}$)$^+$, M^+-(glc.)=593($C_{27}H_{29}O_{15}$)$^+$, 609-(glc.)+H=447($C_{21}H_{19}O_{11}$)$^+$, (glc-glc)$^+$=325($C_{12}H_{21}O_{10}$)$^+$, M^+-(glc-glc)=431($C_{21}H_{19}O_{10}$)$^+$, 431-(rha.)+H=285($C_{15}H_9O_6$)$^+$. ^{13}C NMR (见表 1,2). ^{1}H NMR: δ1.13(3H, d, J=6.2Hz, rha.C_6-H_3), 4.03(1H, d, J=7.6Hz, glc_1-H), 5.37(1H, d, J=7.2Hz, glc_1-H), 5.53(1H, br.s, rha C_1-H), 6.42(1H, d, J=2.2Hz, C_6-H), 6.75(1H, d, J=2.2Hz, C_8-H), 6.88(2H, d, J=8.8Hz, C'_3-H, C'_5-H), 8.05(2H, d, J=8.8Hz, C'_2-H).

甙 C 和 D 的酸水解: 取甙 C 50 mg，甙 D 10 mg 分别溶于 1.5 mol／L H_2SO_4 甲醇于中回流水解 2 h，过滤沉淀物，硅胶柱层析溶剂(1)洗脱得甙元 C_1。甲醇中黄色针状。甙 D 水解物 TLC 对照，溶剂

(1), (5)同 C_1 Rf值一致。水解于分别中和后TLC对照：溶剂(3)，甙C的水解液含D-glucose Rf0.42。甙D的水解液含D-glucose Rf0.42，L-rhamnose Rf0.69，比例2:1。

C_1: mp 277— 279℃ . EI-MS $M^+=286$, $(C_{15}H_{10}O_6)^+$, $M^+-CO=258(C_{14}H_{10}O_5)^+$, $A_1+H=153(C_7H_5O_4)^+$, $B_2^+=121(C_7H_5O_2)^+$, $B_2^+-CO=93(C_6H_5O)^+$. ^{13}C NRM 见表 1. ^1H NMR: δ6.19(1H, d, J=2.0Hz, C_6-H), 6.43(1H, d, J=2.0Hz, C_8-H), 6.92(2H, d, J=8.8Hz, C'_3-H, C'_5-H), 8.03(2H, d, J=8.8Hz, C'_2-H, C'_6-H).

致谢 本实验中的波谱数据，均由本室物理仪器组测定。

参 考 文 献

〔1〕陈昌祥，连红兵，李运昌等.滇重楼种子中的甾体皂甙. 云南植物研究, 1990, **12**(4): 452.

〔2〕陈昌祥，周俊，张玉童等. 滇重楼地上部分的甾体皂甙. 云南植物研究, 1990, **12**(3): 323—329.

〔3〕陈昌祥，周 俊.滇重楼的两个新甾体皂甙元. 云南植物研究, 1992, **14**(1): 111—113.

〔4〕Chen Chang-xiang, Zhou Jun, Hiromichi Nagasawa, *et al.* Two minor steroidal sapenins from the aerial parts of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*. *Acta Botanica Yunnanica*, 1995, **17**(2):215—220.

〔5〕Francesca Faini, Rene Torres and Mariano Castillo. (25R)-Isonuatigenin an Unvsval steroidal sapogenin from *Vestia lycioides*. *Phytochemistry*, 1984, **23**(6)1301—1303.

〔6〕Saijo R Chiaki Fuke, Kotaro Murakami *et al.* Two steroidal glycosides, aculeatiside A and B from *Solanum aculeatissimum*. *Phytochemistry*, 1983, **22**(3): 733—736.

* * * * * * * * * *

《云南植物研究》植物化学论文作者须知

为使本期刊植物化学论文格式规范化，除按本刊征稿简则外，另补充如下规定，务请作者参阅本规定撰写论文。

1.研究论文及简报的基本格式参照本刊1995《年（17卷）第3—4期。

2.植物材料应附正确的拉丁学名、产地、数量和制备方法。

3.化学结构图须另页绘制，基团标注无误,在文稿内注明插图位置。常见化合物的结构不必给出。表插入文中适当位置，图表应附相应的英文。

4.参考文献按出现的先后顺序在文中注明，著录格式见本刊“征稿简则”，其中，英文期刊名的缩写参照CA，但不加点，不可随意缩写，如：Phytochem（正确为Phytochemistry），Tetra（正确为Tetrahedron）。

5.实验部分必须简明扼要，但要使实验化学家能够据此重复出该实验，可以省略的一些实验细节：(1)常规衍生物(如乙酰化物)的制备方法；(2)化合物分离的细节，如装柱，TLC板，柱子及分馏的大小等；(3)仪器（不包括型号）及化学试剂的商业来源。

6.新化合物采用IUPAC命名规则给出一个完整的系统名，若有必要可再取一个得体的俗名。文中化合物第一次出现时若注有编号，下文均以编号代表。

(下转482页)